

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-219241
 (43)Date of publication of application : 10.12.1984

(51)Int.CI. C07C 25/02
 B01J 29/28
 C07C 17/15

(21)Application number : 58-094098

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1983

(72)Inventor : ISHIDA HIROSHI
 CHONO MASAZUMI

(54) OXYIODINATION OF AROMATIC COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce p-diiodobenzene, in high yield, by the oxyiodination of benzene and/or monoiodobenzene with iodine and/or hydrogen iodide and oxygen, using a specific crystalline aluminosilicate as a catalyst.

CONSTITUTION: p-Diiodobenzene useful as an intermediate of p-phenylene-diamine (a raw material of aramid fiber) is prepared in a selectivity of as high as $\geq 98\%$, by the oxyiodination of benzene and/or monoiodobenzene with iodine and/or hydrogen iodide and oxygen in the presence of a catalyst comprising a crystalline alumino-silicate containing proton or one or more metallic ions selected from the I b, Vb, VIb, VIIb, and VIII groups and having a silica/alumina ratio of ≥ 10 , preferably the one exhibiting the X-ray diffraction pattern of the table (by Cu-K ray), especially ZSM-5 or ZSN-11.

試験 番号	0	100	100	30	30	30	30	50
	1	1	1	1	1	1	1	1
	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4
回折 面	22	22	22	22	22	22	22	22
	0	0	0	0	0	0	0	0
	H	H	H	H	H	H	H	H
	1	1	1	1	1	1	1	1
	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4
	5	5	5	5	5	5	5	5
	6	6	6	6	6	6	6	6
	7	7	7	7	7	7	7	7
	8	8	8	8	8	8	8	8
	9	9	9	9	9	9	9	9
	10	10	10	10	10	10	10	10
	11	11	11	11	11	11	11	11
	12	12	12	12	12	12	12	12
	13	13	13	13	13	13	13	13
	14	14	14	14	14	14	14	14
	15	15	15	15	15	15	15	15
	16	16	16	16	16	16	16	16
	17	17	17	17	17	17	17	17
	18	18	18	18	18	18	18	18
	19	19	19	19	19	19	19	19
	20	20	20	20	20	20	20	20
	21	21	21	21	21	21	21	21
	22	22	22	22	22	22	22	22
	23	23	23	23	23	23	23	23
	24	24	24	24	24	24	24	24
	25	25	25	25	25	25	25	25
	26	26	26	26	26	26	26	26
	27	27	27	27	27	27	27	27
	28	28	28	28	28	28	28	28
	29	29	29	29	29	29	29	29
	30	30	30	30	30	30	30	30
	31	31	31	31	31	31	31	31
	32	32	32	32	32	32	32	32
	33	33	33	33	33	33	33	33
	34	34	34	34	34	34	34	34
	35	35	35	35	35	35	35	35
	36	36	36	36	36	36	36	36
	37	37	37	37	37	37	37	37
	38	38	38	38	38	38	38	38
	39	39	39	39	39	39	39	39
	40	40	40	40	40	40	40	40
	41	41	41	41	41	41	41	41
	42	42	42	42	42	42	42	42
	43	43	43	43	43	43	43	43
	44	44	44	44	44	44	44	44
	45	45	45	45	45	45	45	45
	46	46	46	46	46	46	46	46
	47	47	47	47	47	47	47	47
	48	48	48	48	48	48	48	48
	49	49	49	49	49	49	49	49
	50	50	50	50	50	50	50	50
	51	51	51	51	51	51	51	51
	52	52	52	52	52	52	52	52
	53	53	53	53	53	53	53	53
	54	54	54	54	54	54	54	54
	55	55	55	55	55	55	55	55
	56	56	56	56	56	56	56	56
	57	57	57	57	57	57	57	57
	58	58	58	58	58	58	58	58
	59	59	59	59	59	59	59	59
	60	60	60	60	60	60	60	60
	61	61	61	61	61	61	61	61
	62	62	62	62	62	62	62	62
	63	63	63	63	63	63	63	63
	64	64	64	64	64	64	64	64
	65	65	65	65	65	65	65	65
	66	66	66	66	66	66	66	66
	67	67	67	67	67	67	67	67
	68	68	68	68	68	68	68	68
	69	69	69	69	69	69	69	69
	70	70	70	70	70	70	70	70
	71	71	71	71	71	71	71	71
	72	72	72	72	72	72	72	72
	73	73	73	73	73	73	73	73
	74	74	74	74	74	74	74	74
	75	75	75	75	75	75	75	75
	76	76	76	76	76	76	76	76
	77	77	77	77	77	77	77	77
	78	78	78	78	78	78	78	78
	79	79	79	79	79	79	79	79
	80	80	80	80	80	80	80	80
	81	81	81	81	81	81	81	81
	82	82	82	82	82	82	82	82
	83	83	83	83	83	83	83	83
	84	84	84	84	84	84	84	84
	85	85	85	85	85	85	85	85
	86	86	86	86	86	86	86	86
	87	87	87	87	87	87	87	87
	88	88	88	88	88	88	88	88
	89	89	89	89	89	89	89	89
	90	90	90	90	90	90	90	90
	91	91	91	91	91	91	91	91
	92	92	92	92	92	92	92	92
	93	93	93	93	93	93	93	93
	94	94	94	94	94	94	94	94
	95	95	95	95	95	95	95	95
	96	96	96	96	96	96	96	96
	97	97	97	97	97	97	97	97
	98	98	98	98	98	98	98	98
	99	99	99	99	99	99	99	99
	100	100	100	100	100	100	100	100

[Legal STATUS]
 [Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-219241

⑩ Int. Cl.³
 C 07 C 25/02
 B 01 J 29/28
 C 07 C 17/15

識別記号

厅内整理番号

8217-4H

7059-4G

⑪ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 芳香族化合物のオキシヨウ素化法

⑦ 発明者 丁野昌純

倉敷市潮通3丁目13番1旭化成

工業株式会社内

② 特願 昭58-94098

⑧ 出願 昭58(1983)5月30日

⑨ 発明者 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6

号

石田浩
 倉敷市潮通3丁目13番1旭化成
 工業株式会社内

明細書

1. 発明の名称

芳香族化合物のオキシヨウ素化法

2. 特許請求の範囲

(1) ベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者をヨウ素、ヨウ化水素又はその両者と酸素を用いてオキシヨウ素化する際に、触媒としてシリカ／アルミナ比が1.0以上でカチオンとして、プロトノン、I_b族、V_b族、V_b族、V_b族、V_b族の金属イオンの少くとも一種を含む結晶性アルミニシリケートを用いる事を特徴とするベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者のオキシヨウ素化法

(2) 前記結晶性アルミニシリケートがX線回折において、表1の回折パターンを有する事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法

以下余白

回折角(2θ)	相対強度
7.8 ± 0.2	5 ~ 30
8.7 ± "	90 ~ 100
8.9 ± "	90 ~ 100
17.5 ± "	5 ~ 30
17.7 ± "	5 ~ 30
23.1 ± "	30 ~ 80
23.6 ± "	20 ~ 50

ただし、X線回折分析に用いるX線はCu K α 線である。

(3) 前記結晶性アルミニシリケートが、ZSM-5 ZSN-11である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者をオキシヨウ素化法に関するものである。

さらに詳しくは、ベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者を、ヨウ素、ヨウ化水素又はその両者と酸素を用いてオキシヨウ素化する際に、触媒として、シリカ／アルミナ比が1.0以上で、カ

特開昭59-219241(2)

チオノンとしてプロトン、 I_b 族、 V_b 族、 W_b 族、 V 族の金属イオンの少くとも一種を含む結晶性アルミノシリケートを用いる事を特徴とするベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者のオキシヨウ素化法に関するものである。

ヨウ素化ベンゼン類は、各種アミン類の中間原料として有用なものであり、特に、パラジヨードベンゼンは、アラミド系繊維の原料であるパラフエニレンジアミンの中間原料として有用なものである。

このパラジヨードベンゼンは、現在、ベンゼン又はヨードベンゼンを、酸触媒の存在下、液相でヨウ素化する事によつて製造されている。しかしながらこの方法では、ヨードベンゼン中のパラ体の割合は、80~90%であり、必ずオルソ体が混入するという欠点と、反応によつて原料のヨウ素の半分がヨウ化水素になるため、ヨウ素基準で50%でしかヨードベンゼンが得られないという欠点があつた。又、ベンゼン又はヨードベンゼンを液相において、酸触媒と酸化触媒を用いて、ヨウ素と酸素から酸化的にヨードベンゼンにする方法も

提案されているがこの方法もパラ体の割合は80~90%で、オルソ体の混入という欠点を有している。

そこで、本発明者らは、これらの問題を解決すべく脱離検討を重ねた結果、シリカ/アルミナ比が10以上で、カチオノンとして、プロトン、 I_b 族、 V_b 族、 W_b 族、 V 族の金属イオンの少くとも一種を含む結晶性アルミノシリケートを触媒として用いる場合にパラジヨードベンゼンが高収率で得られる事を見い出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者をヨウ素、ヨウ化水素又はその両者と酸素を用いてオキシヨウ素化する際に、触媒としてシリカ/アルミナ比が10以上で、カチオノンとしてプロトン、 I_b 族、 V_b 族、 W_b 族、 V 族の金属イオンの少くとも一種を含む結晶性アルミノシリケートを用いる事を特徴とするベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者のオキシヨウ素化法である。

本発明の特徴は、ヨードベンゼン中のパラ体

の割合が、98%以上と非常に高い事である。この事は、本発明に用いる結晶性アルミノシリケートがパラジヨードベンゼンに対して非常に高い形状選択性を有するためと考えられる。

本発明に用いられるシリカ/アルミナ比が10以上の結晶性アルミノシリケートとは、X線回折図において、図1の回折パターンを有するAZ-1と呼ばれるゼオライト(特許出願昭57-228283参照)モービルオイル社の開発したZSM-5(USP 3702886参照)、ZSM-11(特開昭54-52699)、ZSM-12(昭55-158118参照)等が挙げられる。これらの中でも特にAZ-1、ZSM-5、ZSM-11が好ましい。これらの結晶性アルミノシリケートはプロトン、 I_b 族、 V_b 族、 W_b 族、 V 族の金属イオンの少くとも一種のカチオノンでイオン交換して触媒として用いられる。これらカチオノンの具体例としては、プロトン又は、 U_4^+ 、 Ag^+ 、 V^+ 、 Mn^+ 、 Re^+ 、 Fe^+ 、 U_4^+ 、 Ni^+ 、 Ru^+ 、 Rh^+ 、 Pd^+ 、 O_2^- 、 Ir^+ 、 Pt^+ 等の金属イオンがあげられる。特に U_4^+ イオンを含む触媒が好ましい。またこれらのカチオノンは結晶性アルミノシリケートのイオン交換容量の1~100%、好ましくは10~100%の範囲で含まれる。

本発明におけるヨウ素化剤としてはヨウ素、ヨウ化水素が用いられる。

本発明における原料のベンゼン類/ I_2 又は H_2 のモル比は、0.01~50の範囲、好ましくは0.1~10の範囲で行なわれる。また酸素は、ベンゼン類の爆発範囲に応じて安全な濃度が選ばれる。これらの原料ガスは、そのまま導入しても、不活性ガスで希釈導入してもよい。

本発明における反応温度は、一般的に200~400°C、好ましくは200~300°Cの温度範囲で行なわれる。

本発明は、常圧または加圧で行なわれ、反応方式は固定床、流動床等を用いた流通反応方式が好ましい。

次に、本発明を実施例を用いて説明する。

実施例1

シリカゲル(30wt% SiO_2)、硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)、NaOH、1,8-ジアミノ-

特開昭59-219241(3)

4-アミノメチルオクタン及び水から特許出願昭57-228283号の実施例に従つてゼオライトAZ-1を合成した。得られたAZ-1のシリカ/アルミニナ比は5.0であつた。

このAZ-1を10wt% UuO_6I 水溶液中で、60°C、24時間イオン交換を行い、ベンゼンのオキシヨウ素化反応の触媒に用いた。

反応条件は、 $I_2 : \text{UuH}_6\text{I} : \text{O}_2 = 1 : 8 : 0.5$, $8v = 2000 \text{ hr}^{-1}$ 、反応温度：250°C、常圧固定床流通反応で行つた。

反応開始後2～3時間の成績は、ベンゼン転化率=1.5%、ヨウ素化ベンゼン選択率=9.6%、ヨウ素化ベンゼン中の生成物の分布は次の通りであつた。

ヨウ素化ベンゼン		mol %
モノヨードベンゼン		30
パラジヨードベンゼン		69
オルソジヨードベンゼン		1

実施例2

実施例1と同じ触媒を用いて、モノヨードベンゼンのオキシヨウ素化反応を行つた。

反応条件は、 $I_2 : \text{UuH}_6\text{I} : \text{O}_2 = 1 : 4 : 0.6$, $8v = 5000 \text{ hr}^{-1}$ 、反応温度：280°C、常圧固定床流通反応で行つた。

反応開始後3～4時間の成績は、モノヨードベンゼン転化率=4.5%、ジヨードベンゼン選択率=9.5%、ジヨードベンゼン中のパラ体の割合=100%であつた。

比較例

Y型ゼオライトを10wt% UuO_6I 水溶液中で60°C、30時間イオン交換してモノヨードベンゼンのオキシヨウ素化を、実施例2と同じ条件で行つた。

反応開始後3～4時間の成績は、モノヨードベンゼン転化率=4.0%、ジヨードベンゼン選択率=9.0%、ジヨードベンゼン中のパラ体の割合90%、オルソ体の割合10%であつた。

実施例3

Qbrand ケイ酸塩水溶液 ($\text{Na}_2\text{O} : 8.9 \text{ wt\%}$, $\text{SiO}_2 : 28.9 \text{ wt\%}$)、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、テトラプロピルアンモニウムプロマイド及び水から、USP 3702886号に従つてZSM-5を合成した。得られたZSM-5のシリカ/アルミニナ比は4.5であつた。

このZSM-5を、20wt% UuO_6I 水溶液中で室温で24時間イオン交換してモノヨードベンゼンのオキシヨウ素化反応の触媒として用いた。

反応条件は、 $I_2 : \text{UuH}_6\text{I} : \text{O}_2 = 1 : 1 : 1$, $8v = 3000 \text{ hr}^{-1}$ 、反応温度：260°C、常圧固定床流通反応で行つた。

反応開始後、4～5時間の成績は、モノヨードベンゼン転化率=4.2%、ジヨードベンゼン選択率=9.5%、ジヨードベンゼン中のパラ体の割合=9.8%であつた。

実施例4

シリカゲル (30wt% SiO_2)、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、 NaOH 、オクタメチレンジ

アミン及び水から特開昭54-52699号の実施例に従いZSM-11を合成した。得られたZSM-11のシリカ/アルミニナ比は3.0であつた。

このZSM-11を、20wt% UuO_6I 水溶液中で60°C、24時間イオン交換してベンゼンのオキシヨウ素化反応の触媒として用いた。

反応条件は、 $I_2 : \text{UuH}_6\text{I} : \text{O}_2 = 1 : 4 : 0.5$, $8v = 3000 \text{ hr}^{-1}$ 、反応温度：230°C、常圧固定床流通反応で行つた。

反応開始後、2～3時間の成績は、ベンゼン転化率=3.0%、ヨウ素化ベンゼン選択率=9.5%、ヨウ素化ベンゼン中の生成物の分布は次の通りであつた。

ヨウ素化ベンゼン		mol %
モノヨードベンゼン		35
パラジヨードベンゼン		63
オルソジヨードベンゼン		2

実施例5

シリカゲル (30wt% SiO_2)、硫酸アルミニウム

特開昭59-219241(4)

(Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O)、NaOH、1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタン及び水から特許出願昭57-228283号の実施例に従つてゼオライトAZ-1を合成した。得られたAZ-1のシリカ/アルミニナ比は6.0であつた。

このAZ-1を10wt% NH₄Cl水溶液中で、60℃、24時間イオン交換して脱過、洗浄後400℃8時間空気焼成して、プロトン型のAZ-1を得た。これを触媒に用いてベンゼンのオキシヨウ素化反応を行つた。

反応条件は、実施例1と同じで行つた。

反応開始後2~3時間の成績はベンゼン転化率=10%、ヨウ素化ベンゼン選択率=96%、ヨウ素化ベンゼン中の生成物の分布は次の通りであつた。

ヨウ素化ベンゼン	mol %
モノヨードベンゼン	45
パラジヨードベンゼン	54
オルソヨードベンゼン	1

実施例6

実施例1で得られたAZ-1を各種金属カチオンで交換してモノヨードベンゼンのオキシヨウ素化反応を行つた。

反応条件は、実施例2と同じである。

反応開始後、3~4時間の成績を次の表に示す。

触媒	イオン交換率 (%)	モノヨードベンゼン転化率 (%)	ジヨードベンゼン転化率 (%)	ジヨードベンゼン中のペラ体の割合 (%)
V-AZ-1	60	25	92	100
Mo-"	70	30	90	98
Fe-"	80	35	94	100
Pt-"	40	40	85	100

手続補正書(自発)

昭和59年4月10日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示 昭和58年特許第94098号

2. 発明の名称

芳香族化合物のオキシヨウ素化法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(008) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮崎 雄



4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

5. 補正の内容

別紙の通り

方式 (並)

特許請求の範囲

- (1) ベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者をヨウ素、ヨウ化水素又はその両者と酸素を用いてオキシヨウ素化する際に、触媒としてシリカ/アルミニナ比が10以上でカチオンとして、プロトン、Ib族、Vb族、Vb族、Vb族、Vb族の金属イオンの少くとも一種を含む結晶性アルミニシリケートを用いる事を特徴とするベンゼン、モノヨードベンゼン又はその両者のオキシヨウ素化法
- (2) 前記結晶性アルミニシリケートがX線回折図において、表1の回折パターンを有する事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法

回折角(2θ)	相対強度
7.8 ± 0.2	5 ~ 30
8.7 ± 0.2	90 ~ 100
8.9 ± 0.2	90 ~ 100
17.5 ± 0.2	5 ~ 30
17.7 ± 0.2	5 ~ 30
23.1 ± 0.2	30 ~ 80
23.5 ± 0.2	20 ~ 50

特開昭59-219241(5)

ただし、X線回折分析に用いるX線は Cu K α 線である。

- (3) 前記結晶性アルミノシリケートが、ZSM-5 ZSN-11である事を特徴とする特許請求の範囲第
1 項記載の方法